

DERWENT-ACC-NO: 1975-48768W

DERWENT-WEEK: 200394

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Phenol glycol ethers - prepd from alkylene oxides using
tert-arsine, -amine, -amine or -stibine
catalyst in
organic solvent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI PETROCHEM KK[MITC]

PRIORITY-DATA: 1967JP-0069922 (November 1, 1967)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 75017976 B	June 25, 1975	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): C07C041/02, C07C043/26

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 75017976B

BASIC-ABSTRACT:

One alkylene oxide is added per hydroxyl radical of a phenol by allowing a phenol to react with an alkylene oxide selected from ethylene, propylene and butylene oxides in the presence of a tert-amine, tert-arsine or tert-stilbene catalyst in ≥ 1 organic solvent selected from ethers, ketones, esters, (halogenated) hydrocarbons and nitro aromatic cpds., the catalyst used at 0.1-10 wt. % w.r.t. phenol. Side reactions are reduced and no solvent is consumed.

TITLE-TERMS: PHENOL GLYCOL PREPARATION ALKYLENE TERT ARSINE AMINE
AMINE STIBINE
CATALYST ORGANIC SOLVENT

DERWENT-CLASS: E14

CPI-CODES: E10-E04F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

H4 H5 M312 M313 M314 M332 M331 M321 M280 M342
M380 M391 G100 M531 H401 H481 H541 N010 N340 M510
H8 M520 M540 M720 M414 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

G000 G001 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017
G018 G019 G100 H4 H401 H481 H5 H541 H8 M280
M312 M313 M314 M321 M331 M332 M342 M380 M391 M414
M510 M520 M531 M540 M720 M903 N010 N340

⑤ Int. Cl.²

C 07 C 41/02
C 07 C 43/26
C 07 C 43/28
C 07 C 65/08
C 07 C 79/35//
B 01 J 31/02

⑥ 日本分類

16 C 412
16 C 624
16 D 21
13(9) G 41
16 C 422
16 C 423.1
16 D 1
16 D 414
16 D 51

⑨ 日本国特許庁

特 許 公 報

庁内整理番号 6349-43

⑩ 特許出願公告

昭50-17976

④公告 昭和50年(1975)6月25日

発明の数 1

(全 4 頁)

1

④ フェノールのグリコールエーテルの製造法

①特 願 昭42-69922

②出 願 昭42(1967)11月1日

③発 明 者 藤田泰宏
大竹市新町2の12の6

⑦出 願 人 三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1の12の1

④代 理 人 弁理士 高橋政博

発明の詳細な説明

本発明はフェノール類とアルキレンオキシドからフェノールのグリコールエーテルを製造する方法、さらに詳しく言えばたとえば、フェノール類の各水酸基に各1個ずつのアルキレンオキシドが付加したフェノールのグリコールエーテルを製造する方法に関する。

フェノールのグリコールエーテルは繊維またはプラスチックなどのポリマーの原料として、また種々の有機合成化学における中間体として極めて有用な物質である。

フェノールのグリコールエーテルの製造方法として、無水または水性媒体中でアルカリ性触媒の存在下、フェノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が知られている。この場合の主生成物はフェノールの水酸基1個に対して1個以上のアルキレンオキシドすなわちアルキレンオキシドの多量体が付加した形のフェノールのグリコールエーテルであり、フェノールの水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフェノールのグリコールエーテルの収率は低いという欠点がある。またフェノールと等モル量のエチレンオキシドを封管中で10時間以上150℃で反応させる方法、あるいはクレゾールとエチレンオキシドをアルコール溶液中でナトリウムエチラートの存在下に反応させる方法も知られている。しかし前

2

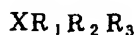
者は触媒を使用しないために反応速度が遅く、しかもエチレンオキシドの多量体が付加したフェノールのグリコールエーテルがかなり多量副生する欠点がある。後者は溶媒であるアルコールがエチレンオキシドと反応するため、エチレンオキシドが浪費され、かつ溶媒の使用量が多いので工業化には適していない。さらに、最近フェノールのグリコールエーテルの工業的製造方法として、水相中で少量の水溶性中性アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩の存在下に20ないし130℃の温度および10気圧以下の圧力下で攪拌しつつフェノールとアルキレンオキシドを反応させる方法が提案された(特公昭39-30272)。しかし、この方法はアルキレンオキシドが水と反応するため、アルキレンオキシドが浪費される欠点のほかに生成するフェノールのグリコールエーテルが液体である場合には、エーテル化反応が水相と分離された油相中で進行するためフェノールのグリコールエーテルがさらにアルキレンオキシドと反応してアルキレンオキシドの多量体が付加したフェノールのグリコールエーテルを副生する欠点がある。

本発明者はこれらの欠点を解決する溶媒を用い、さらにこの場合に適当な触媒について鋭意研究した結果、本発明方法に到達したのである。すなわち、本発明はフェノール類とエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれたアルキレンオキシドとを反応させてフェノール類の水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシドが付加したフェノール類のグリコールエーテルを製造する方法において、エーテル、ケトン、エステル、炭化水素、ハロゲン化炭化水素およびニトロ芳香族化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の有機溶媒体で、3級アミン、3級アルシンおよび3級スチビンからなる群から選ばれた何れかの触媒の存在下に反応させることを特徴とする方法である。

3

本発明は、フェノール類とアルキレンオキシドの付加反応速度を高め、副反応を抑制し収率を向上せしめるほかに、溶媒が反応に消費されないという利点も持っている。

本発明の触媒である3級アミン、3級アルシンおよび3級スチピンは一般式



で示される。ここでXは窒素、ヒ素およびアンチモン原子を示し、 R_1 、 R_2 および R_3 は同種または異種のアルキル基、シクロアルキル基およびフェニル基を示す。好ましい例としてトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルフェニルアミン($N \cdot N$ -ジメチルアニリン)などの3級アミン、トリブチルアルシン、トリフェニルアルシンなどの3級アルシン、トリオクチルスチピン、トリフェニルスチピンなどの3級スチピンが挙げられる。また、ピリジン、 $N \cdot N$ -ジアルキルアニリン、 N -アルキルモルホリンおよびそれらの核置換誘導体も使用できる。特に工業化に適しているのは、トリアルキルアミン、トリフェニルアルシンおよびトリフェニルスチピンである。触媒の使用量は原料フェノール類の0.05ないし15重量%、好ましくは0.1ないし10重量%である。

本発明に用いられるフェノール類は単核または多核の1価または多価フェノール類およびそれらの核置換誘導体である。たとえば、フェノール、クレゾール、ニトロフェノール、ペンタクロルフェノール、ヒドロキノン、ジメチルヒドロキノン、ジクロルヒドロキノン、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシジフェニル、2・2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが使用される。アルキレンオキシドの使用量はフェノール類に対する理論量の80ないし120モル%が適当である。アルキレンオキシドは溶媒に溶解して供給されるかまたは加圧または冷却などの手段で液化されて供給される。場合によってはガス状で反応系に供給されることもある。

4

本発明に用いられる有機溶媒はエーテル、ケトン、エステル、炭化水素、ハロゲン化炭化水素およびニトロ芳香族化合物である。これらの溶媒は次の条件を備えていることが望ましい。すなわち、アルキレンオキシドと反応しないこと、反応条件において原料フェノール類および/または反応生成物のフェノールのグリコールエーテルを溶解すること、さらにフェノールのグリコールエーテルが常温で液体の場合には該エーテルと相互に溶解しあい、フェノールのグリコールエーテルが常温で固体の場合には冷却によつて該エーテルが結晶化しやすいことなどである。たとえば、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、アニソールなどのエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン、酢酸エチルなどのエステル、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素、ニトロベンゼンなどのニトロ芳香族炭化水素の使用が好ましい。さらにこれらの有機溶媒は混合使用することもできる。溶媒の使用量はフェノール類に対し1ないし20重量倍、好ましくは2ないし10重量倍である。

本発明の反応温度は80ないし200℃、好ましくは100ないし180℃であり、反応時間は0.5ないし5時間である。反応は一般に反応混合物の沸点以上の温度で行なわれるので、反応系を液相に保つため、窒素またはその他の不活性ガスで加圧するのが好ましい。

生成するフェノールのグリコールエーテルは該エーテルが液体の場合は蒸留により、固体の場合は遠心分離、ろ過またはデカンテーションによつて反応生成物から分離される。

次に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。
実施例 1

フェノール50g、メチルエチルケトン150gおよびトリエチルアミン1.4gからなる冷却した溶液と液状エチレンオキシド25.7gをあらかじめ冷却しておいた攪拌機付きのステンレス製オートクレープに入れ、オートクレープ中の空気を窒素で置換後窒素で15kg/cm²に加圧する。攪拌しながら反応物を140℃に加熱する。2時間後、オートクレープを室温まで放冷して反応生成

5

6

物を取り出す。溶媒のメチルエチルケトン蒸留後、反応生成物を精留して、エチレングリコールモノフェニルエーテル(134℃/18mmHg) 70.5gを分取する。エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率は96%である。精留によつてフェノールが回収されないで、フェノールの収率は100%である。

メチルエチルケトン150gの代りに酢酸エチル183gまたはニトロベンゼン256gを溶媒に用いた場合のエチレングリコールモノフェニル

※ エーテルの収率はそれぞれ94%および96%である。

実施例 2

フェノール50g、ベンゼン150gおよび次表に示す触媒からなる冷却した溶液と液状エチレンオキシド25.7gを実施例1に記載したオートクレーブに入れ、実施例1と同様な方法で反応させてエチレングリコールモノフェニルエーテルを得る。結果を表に示す。

表

触 媒 名 称	媒 使 用 量	フェノールの収率	エチレングリコールモノフェニルエーテルの収率
触 媒 な し	—	7%	0.1%以下
トリフェニルアルシン	4.3g(0.014mol)	100%	96.5%
トリフェニルスチビン	4.9g(0.014mol)	81%	77.3%

実施例 3

4-オキシ安息香酸メチルエステル50g、ジエチルエーテル100g、トリエチルアミン1.5gおよび液状エチレンオキシド15gの反応液を冷却して実施例1に記載したオートクレーブに入れ、窒素で15kg/cm²に加圧し、140℃に加熱する。2時間後、オートクレーブを室温まで冷却し、反応生成物を取り出す。結晶を含む反応生成物を吸引濾過して結晶を得る。ヘキサンで結晶を洗浄後、風乾すると97%の収率で4-(β-30オキシエトキシ)安息香酸メチルエステルを得る。その融点は65℃で、バイルシュタイン・オルガニク・ヘミ(Beilstein Organische Chemie)の値と一致する。

実施例 4

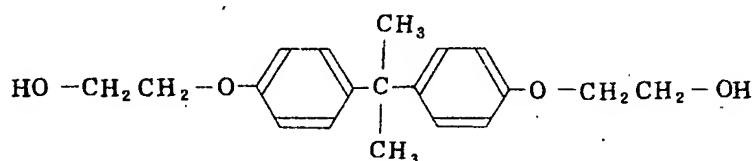
ヒドロキノン50g、ベンゼン150g、ジメチルフェニルアミン(N・N-ジメチルアニリン) 1.125gと一致する。

※ 1.8gおよびエチレンオキシド40gを用いて実施例3と同様な方法で反応を行ない、1・4-ビス(β-ヒドロキシエチル)フェノラートの結晶88gを得る。1・4-ビス(β-ヒドロキシエチル)フェノラートの融点は104ないし105℃である。

実施例 5

2・2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパン50g、ジイソプロピルエーテル200g、トリイソプロピルアミン1.7gおよびエチレンオキシド23gを用いて実施例3と同様な方法で反応を行ない、次式で示される2・2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレングリコールエーテルの針状結晶を96%の収率で得る。このグリコールエーテルの融点は112℃で、特公

昭39-30272の実施例16の融点112ないし112.5℃と一致する。



実施例 6

2・2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパ

ン50g、1・2-ジクロロエタン150g、トリn-ブチルアミン2.2gおよびエチレンオキシ

7

ド23gを用いて実施例3と同様な方法で反応を行ない、実施例5と同様な2・2-ジ(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレングリコールエーテルを96%の収率で得る。

実施例 7

フェノール50g、メチルエチルケトン150g、トリ-n-プロピルアミン1.7gおよびプロピレンオキシド33.5gを用いて実施例1と同様な方法で反応を行ない、プロピレングリコールα-フェニルエーテル(69℃/0.5mmHg)を9410%の収率で得る。

⑦特許請求の範囲

1 フェノール類とエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから選ばれたアルキレンオキシドとを反応させてフェノール類の水酸基1個に対して1個のアルキレンオキシド

8

が付加したフェノール類のグリコールエーテルを製造する方法において、エーテル、ケトン、エステル、炭化水素、ハロゲン化炭化水素およびニトロ芳香族化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種の有機溶媒中で、3級アミン、3級アルシンおよび3級スチビンからなる群から選ばれた何れかの触媒の存在下に反応させることを特徴とする方法。

⑧引用文献

特 公 昭38-14838

特 公 昭46-26929

Methoden der Organischen Chemie, 6/3

15 (1965) 79ページ, 458ページ